

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-261867

(43)Date of publication of application : 12.10.1993

(51)Int.Cl.

B32B 27/00

B29C 41/40

(21)Application number : 04-063874

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 19.03.1992

(72)Inventor : HARADA JUNJI
KATO TAKAHISA

(54) EMBOSsing RELEASE MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an embossing release material improved in embossing properties at the time of embossing and having good high temp. repeated releasability and high transfer gloss.

CONSTITUTION: An embossing release material is produced by providing a resin compsn. layer consisting of a radiation curable resin and a silicone resin on a support whose surface is subjected to uneven embossing processing so as to conform to the uneven surface of the support and the resin compsn. layer contains 3-33wt.% of silicon. By this constitution, the release material can be processed without filling up the unevenness of an embossing roll by the self-cleaning action of the silicone resin at the time of embossing and the embossing of a uniform pattern can be performed for a long time. This release material has high film strength because of the polymerization of an acryloyl group, imparts a glossy transfer surface and has high temp. solvent resistance and high repeated releasability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-261867

(43) 公開日 平成 5 年(1993)10月12日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| B 3 2 B 27/00 | L | 7717-4F | | |
| B 2 9 C 41/40 | | 7016-4F | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-63874

(22) 出願日 平成 4 年(1992) 3 月19日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号

(72) 発明者 原田 純二

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 加藤 隆久

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱
製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 型付け用離型材およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 エンボス時の型付け性が良好で、高温繰返し剥離性、転写光沢の良い型付け用離型材。

【構成】 型付け用離型材において、表面に凹凸のエンボス加工されている支持体と、該支持体の凹凸表面に沿った形で放射線硬化性樹脂とシリコン樹脂からなる樹脂組成物層が設けられ、該樹脂組成物層を構成する樹脂組成物の重量比率の 3 ～ 33 % が珪素であることを特徴とする型付け用離型材。

【効果】 エンボス時に、シリコン樹脂の自浄作用によりエンボスロールの凹凸が埋まることなく加工でき、長時間均一な柄を型押しできる。アクリロイル基の重合により膜強度が高く、転写面に光沢があり、高温、溶剤に侵されず、繰返し剥離性が良好である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 型付け用離型材において、支持体の表面に凹凸のエンボス加工が施され、且つ該支持体の凹凸表面に沿った形で放射線硬化性樹脂とシリコン樹脂の混合物からなる樹脂組成物層が設けられ、該樹脂組成物層を構成する樹脂組成物の重量比率の3～33%が珪素であることを特徴とする型付け用離型材。

【請求項2】 型付け用離型材の製造方法において、支持体に、放射線硬化性樹脂とシリコン樹脂の混合物からなり、その重量比率の3～33%が珪素である樹脂組成物を塗布する工程と、該樹脂組成物を塗布した支持体にエンボス加工する工程と、樹脂組成物層を紫外線又は電子線、若しくはその両方を照射して硬化させる工程よりなることを特徴とする型付け用離型材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、キャスト紙、アート紙やコート紙、微塗工紙、上質紙などの紙、あるいはポリエステル樹脂フィルムを支持体とした離型材に関するものであり、その中でも特に型付け製造用の離型材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】型付け用の離型材は、上質紙やコート紙などの支持体上に、ポリプロピレン系樹脂、シリコン系樹脂、アルキド系樹脂からなる離型層が設けられ、合成皮革、カーボンファイバープレブリグ、床材、マーキングフィルムなどの製造工程において、ウレタンペーストや塩化ビニルゾルなどをキャストする離型材として使用されている。

【0003】合成皮革製造用などに用いられる離型材の役割は、ウレタンペーストなどの樹脂溶液が乾燥するまでの保持、および乾燥した樹脂被膜の離型であるが、キャストの場合には離型材の表面形状が転写されるため、型付けの役目も兼ねる。離型材に必要な特性としては、樹脂溶液を支持体に染み込ませないバリアー性、乾燥後は容易に樹脂被膜を剥せる離型性、乾燥時における耐熱性、離型材は繰り返し使用されることが多いので、適度な引っ張り強度、引き裂き強度、カールバランス、支持体表面が割れないための柔軟性、耐スクラッチ性などである。

【0004】平坦な表面性（エナメルやマットなど）を有する合成皮革などの転写物を製造する場合は、コート紙やキャスト紙を支持体に用い、その上を剥離性樹脂により処理すればよいが、型付けのある転写物を製造する場合は、その型の特に微小部分の再現性、あるいは鋭い凹凸による支持体の割れを防御する目的で、主にそれ自体がある程度の剥離性を有するポリプロピレン樹脂を主成分とするラミネート層が支持体表面に設けられるのが普通である。例えば、合成皮革を構成する樹脂がウレタンペーストである場合には、その乾燥温度はポリプ

ロピレンの融点よりも低いのが普通なので、ポリプロピレンのラミネートが多用される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような型付けの離型材を作成する場合には、特公昭64-10626号公報に記述されているように、ポリオレフィン樹脂ラミネート基材は、軟化点を越す場合には使えないといった問題や、ポリオレフィン樹脂ラミネート離型材を繰り返し使用する場合にその型が崩れるという問題、ポリオレフィン樹脂の紙などへの接着性の低さからくるポリオレフィン樹脂層剥離、あるいはこのポリオレフィン樹脂の接着性の低さをカバーするために低密度ポリエチレンなどを混合することによる耐熱性の低下や型保持性の悪化などという問題があった。

【0006】そのほかの樹脂、例えば、熱硬化性のアルキッド樹脂や変性アルキッド樹脂、ポリフォスファゼン樹脂などはエンボス加工できないといった問題点や、有機シリコン化合物をコート層に用いた場合には、表面光沢に欠け、且つ数度の使用でコート層が脱落するといった問題点を有するものであった。

【0007】特公昭64-10626号公報によれば、電離放射線硬化膜をコート層に用いると繰り返し使用しても表面層が脱落したり、表面光沢が低下したりすることがなく、塩化ビニルシートの成型を行っても剥離力が十分に低いという事実が記載されているが、一般の電離放射線硬化膜には、1回目の離型性（剥離力）と2回目の離型性に大きな差があり、繰り返し使用の際の剥離力変動が大きく実質上2回以上は使えないといった問題があった。即ち、ここでいう電離放射線硬化膜を形成する、エチレン性不飽和結合を有する化合物、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルメタクリルアミド等の単官能モノマー、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の2官能モノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート等の3官能モノマー、ウレタンアクリレート、ウレタンアクリレートエポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、エチレンアクリルアミド、N,N-(オキシジメチレン)ビスメタクリルアミド不飽和ポリエステル等の如きオリゴマーやプレポリマー、或はこれらの樹脂の混合物などを電子線照射又は紫

3

外線照射して硬化した場合、樹脂表面に吸着した酸素の影響と思われるが、極表面に薄く不完全硬化層が残る。この不完全硬化層は、それ自体では液状、あるいはバインダー能力の弱いものであるから、塩化ビニルシートをその上に形成し、剥離した場合に完全硬化した層から容易に剥離してしまう。このため、1回目の剥離力は非常に小さくなり、表面光沢の低下もなく、樹脂の脱落も無いように見えるが、2回目の使用時には不完全硬化層がないため塩化ビニルシートとの剥離が極端に重くなるものであった。この傾向はウレタンペーストを用いた場合

【0008】更に、このような電離放射線硬化層を用いる場合の問題は、その製造過程において安定生産性に欠けるという点にある。即ち、電離放射線硬化層を形成する樹脂が液体であれ、固体であれ、エンボス時に加熱或は加圧により形状変化できる状態であればエンボス加工できない。このため、常温ではエンボスロールに付着しない樹脂でもエンボス加工時にはエンボスロールに微量ながら付着することがある。一般の電離放射線硬化膜を形成するような樹脂は、次第に熱硬化するものであり、特に熱エンボスの場合、エンボスロール表面で次第に硬化膜を形成する。このことはエンボス加工された離型材の凹凸が段々と浅くなることを意味し、結果として製造する合成皮革などの柄がぼやけた状態になるという致命的な問題があった。

【0009】本発明者らは先に、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を用いればこのような繰り返し剥離強度の変動が小さく、光沢があり、シリコーン樹脂の自浄作用によりエンボス加工時にエンボスロールに残ることがなく、従って、均一な型付け用離型材が得られるという特許出願をしている。しかしながら、この方法で得られる型付け用離型材は、耐スクラッチ性にまだ難があった。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような問題点を解決する手段を鋭意研究した結果、以下のような発明を見いだすに至った。即ち、本発明の型付け用離型材は、支持体の表面に凹凸のエンボス加工が施され、かつ該支持体の凹凸表面に沿った形で放射線硬化性樹脂とシリコーン樹脂の混合物からなる樹脂組成物層が設けられ、該樹脂組成物層を構成する樹脂組成物の重量比率の3〜33%が珪素であることを特徴とする型付け用離型材の発明であり、その型付け用離型材を製造するにあたって、支持体に、放射線硬化性樹脂とシリコーン樹脂の混合物からなり、その重量比率の3〜33%が珪素である樹脂組成物を塗布する工程と、樹脂組成物を塗布した支持体にエンボス加工する工程と、樹脂組成物層を紫外線又は電子線、若しくはその両方を照射して硬化させる工程よりなることを特徴とする型付け用離型材の製造方法の発明である。

4

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるシリコーン樹脂は、紫外線硬化性又は電子線硬化性樹脂（本特許では、まとめて放射線硬化性樹脂と称する。）との相性から、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂であることが好ましく、一般的なシリコーン樹脂（主にポリジメチルシロキサン或はポリジアルキルシロキサン）の分子主鎖の末端或は側鎖にアクリロイル基を導入した樹脂、又はその誘導体である。商品名では、FM0711、FM0721、FM0725、PS583（以上、チッソ（株））、KNS-50002、KNS-5100、KNS-5300、KP-600、X-62-7052、X-62-7100、X-62-7112、X-62-7140、X-62-7144、X-62-7153、X-62-7157、X-62-7158、KNS-5200、X-62-7166、X-62-7168、X-62-7177、X-62-7180、X-62-7181、X-62-7192、X-62-7200、X-62-7203、X-62-7205、X-62-7931、KM-875、X-62-7296A/B、X-62-7305A/B、X-62-7028A/B、X-62-5039A/B、X-62-5040A/B（以上、信越化学工業（株））、RC149、RC300、RC450、RC802、RC710、RC715、RC720、RC730（以上、ゴールドシュミット社）、EBECRYL350、EBECRYL1360（以上、ダイセルUCB（株））などが挙げられる。

【0012】本発明の、特に紫外線硬化法を用いる場合、光開始剤としては、ジ及びトリクロロアセトフェノンのようなアセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類、アゾ化合物等があり、放射線硬化性樹脂の重合反応のタイプ、安定性、及び紫外線照射装置との適性などの観点から選ばれる。光開始剤の使用量は、放射線硬化性樹脂に対して、通常0.1〜5%の範囲である。又、光開始剤にハイドロキノンのような貯蔵安定剤が併用される場合もある。

【0013】本発明において、用いられる放射線硬化性樹脂のうち代表的なものを挙げると、

(1) ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、例えば、アロニックスM-5300、アロニックスM-5400、アロニックスM-5500、アロニックスM-5600、アロニックスM-5700、アロニックスM-6100、アロニックスM-6200、アロニックスM-6300、アロニックスM-6500、アロニックスM-7100、アロニックスM-8030、アロニックスM-8060、アロニックスM-8100（以上、東亜合成化学工業（株）商品名）、ビス

コート700、ビスコート3700（以上、大阪有機化学工業（株）商品名）、カヤラッドHX-220、カヤラッドHX-620（以上、日本化薬（株）商品名）などが挙げられる。

【0014】（2）ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート、例えば、アロニックスM-1100、アロニックスM-1200、アロニックスM-1210、アロニックスM-1250、アロニックスM-1260、アロニックスM-1300、アロニックスM-1310（以上、東亜合成化学工業（株）商品名）、ビスコート812、ビスコート823、ビスコート823（以上、大阪有機化学工業（株）商品名）、NKエステル、U-108-A、NKエステル、U-4HA（以上、新中村化学（株）商品名）、ディックビームQA100、ディックビームQA300（以上、大日本インキ化学工業（株）商品名、イソシアネート化合物を含む）などが挙げられる。

【0015】（3）単官能アクリレート、単官能メタクリレート、ビニルピロリドン、アクリロイル化合物、アクリルアミド化合物

例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アクリロイルモルフォリン、ベンジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ビニルピロリドン、アクリルアミドエーテル化合物など。エチレンオキシド変性フェノキシ化りん酸アクリレートエチレンオキシド変性ブトキシ化りん酸アクリレート、この他に東亜合成化学工業（株）の商品名でいえばアロニックスM-101、アロニックスM-102、アロニックスM-111、アロニックスM-113、アロニックスM-114、アロニックスM-117、アロニックスM-152、アロニックスM-154などが挙げられる。

【0016】エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート

例えばビスコート540、ビスコート600（以上、大阪有機化学工業（株）商品名）、NKエステルEA800、NKエステルEPA800（以上、新中村化学（株）商品名）、フォトマー3016、フォトマー3082（以上、サンノブコ（株）商品名）などが挙げられる。

【0017】（4）多官能アクリレート、多官能メタクリレート、例えば、1、6-ヘキサジオールジアクリ

レート、1、6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、イソシアヌル酸ジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、イソシアヌル酸トリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピレンオキシド変性ジペンタエリスリトールボリアクリレート、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールボリアクリレート、ペンタエリスリトールアクリル酸付加物のアクリレートエステル、アクリロイルポリホスファゼンなどが挙げられる。東亜合成化学工業（株）の商品名でいえばアロニックスM-210、アロニックスM-215、アロニックスM-220、アロニックスM-230、アロニックスM-233、アロニックスM-240、アロニックスM-245、アロニックスM-305、アロニックスM-309、アロニックスM-310、アロニックスM-315、アロニックスM-320、アロニックスM-325、アロニックスM-330、アロニックスM-400、アロニックスM-450などが挙げられる。

【0018】これらの放射線硬化性樹脂は、単独若しくは2つ以上混合して使うことができる。

【0019】本発明において、離型性を発現するのは放射線硬化性樹脂とシリコーン樹脂の混合物からなる樹脂組成物層であり、該樹脂組成物層を構成する樹脂組成物の重量比率のうち、3～33%がシリコーン樹脂由来の珪素であることが必要である。珪素の比率が、この範囲未満であると、得られる離型材の剥離性、特に繰り返し剥離性に問題があり、この範囲を超えても離型性に影響がなく、且つ樹脂組成物層の強度が低下し、耐スクラッチ性が悪くなる傾向にある。放射線重合性樹脂とシリコーン樹脂の混合は、3本ロール、ペイントコンディショナー、攪拌機、自動乳鉢等、如何なる方法を用いても良く、混合にあたって溶媒を用いることも差し支えない。

【0020】放射線硬化性樹脂とシリコーン樹脂からなる樹脂組成物の塗布量は限定されるものではないが、好ましくは0.5～50g/m²の範囲内である。塗布量がこの範囲未満では、エンボス加工の凹凸を覆いきれず剥離が重くなることがあるし、この範囲を超えても剥離性の向上に寄与しないばかりか、電子線照射又は紫外線照射の効率が低下することがある。本発明の樹脂組成物を塗布する方法としては、グラビアロール、トランスファロールコーター、バーコーター、ロールコーター、エ

7

アナイフコーター、Uコンマコーター、AKKUコーター、スミージングコーター、マイクログラビアコーター、エアナイフコーター、リバースロールコーター、4本或は5本ロールコーター、ブレードコーター、ディップコーター、バーコーター、ロッドコーター、キスコーター、ゲートロールコーター、スクイズコーター、落下カーテンコーター、スライドコーター、ダイコーター、などいかなるコーターを用いてもよい。

【0021】電子線の照射方式としては、スキャニング方式、ブロードビーム方式、カーテンビーム方式、イオンプラズマ方式等が採用され、電子線を照射する加速電圧は、100～300KV程度が適当である。 γ 線を用いても電子線照射と同様な処理を行うことができるが、一般に線量密度が低く、製造方法としては好ましくない。又、紫外線照射を使用する場合には、光開始剤、必要に応じて増感剤を配合して用いることができる。紫外線を用いる場合の光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、タングステンランプ等が好適に使用される。

【0022】なお、電子線照射に際しては、酸素濃度が高いとオゾン発生危険性を伴うことと、放射線硬化性樹脂とシリコン樹脂の樹脂組成物の硬化を阻害することがあるため、窒素、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスによる置換を行い、酸素濃度を600ppm以下、好ましくは400ppm以下に抑制した雰囲気中で照射することが好ましい。

【0023】本発明において、高温繰り返し使用における型付け時に、剥離性が保持されるのは、樹脂組成物層に含まれるシリコン樹脂の影響である。特に、アクリロイル基を含有するシリコン樹脂は、放射線硬化性樹脂との共重合が可能で、紫外線照射或は電子線照射により硬化した場合に、重合収縮が小さく、表面が平滑なまま硬化する。特に、樹脂組成物中の珪素重量比率が3～33%であれば、放射線硬化性樹脂の高い光沢性、平滑性を損なうことなく、得られる樹脂組成物層表面は平滑であり、高い光沢を有するばかりでなく、この光沢の高さは、合成皮革などの転写面においても現われる。更に、放射線硬化性樹脂に含まれるアクリロイル基と、シリコン樹脂に含まれるアクリロイル基が3次元的に架橋するためと思われるが、高温で繰り返し使用した場合において、剥離力がほとんど変化せず、良好な剥離強度を維持する。又、アクリロイル基の3次元的な重合が大きく寄与するものと思われるが、合成皮革などの作成時に高温で溶剤を用いて繰り返し使用しても流動性、軟化性、溶解性が小さく、即ちエンボス加工した型が崩れない。更に、多分、紫外線照射又は電子線照射時に、支持体表面と放射線硬化性樹脂及びシリコン樹脂の間に化学的な結合が出来ることによるとと思われるが、得られた離型材を繰り返し使用しても、シリコン樹脂を含む樹脂組成物層が脱落することがない。

8

【0024】又、放射線硬化性樹脂を含有するシリコン樹脂は、型付け用離型材の製造工程、即ちエンボス加工時にエンボスロールに付着することはあるが、硬化する前のシリコン樹脂の高い延展性、剥離性から自浄作用があり、次々に支持体側に移り、エンボスロールの凹凸を埋めることがない。このため、エンボス加工時にエンボスの凹凸が変化することがなく、均一な深さの柄を型押しすることができ、柄がぼやけることがない。

【0025】本発明において、放射線硬化性樹脂とシリコン樹脂の樹脂組成物と支持体の接着性と濡れ性を良くするために、支持体表面にコロナ処理等の表面処理を行なっても、サブコート等の表面処理を行なってもよい。又、本発明の離型材の裏面には、カール防止、帯電防止、或は剥離層などのバックコート層を設けることが出来、バックコート層には帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬膜剤、顔料、界面活性剤、粘着剤等を適宜組み合わせる含有することができる。

【0026】型付け加工（エンボス加工）に関しては、一般のマッチトスチールエンボス、スチール／スチールエンボス、ペーパー／スチールエンボス、ゴム／スチールエンボス、平版スチールエンボス、高圧エンボス、熱エンボスなど如何なる型付け方法を用いても差し支えない。

【0027】本発明に用いられる支持体としては、普通紙原紙の他、片艶紙、グラシン紙、上質紙、アート紙、コート紙、キャスト紙等のコーテッド紙や合成樹脂フィルム、合成紙、金属箔と紙との貼り合わせ品などが使用されるが、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプの木材パルプを主成分とする天然パルプ紙が有利に用いられる。原紙の厚みに関しては、特に制限はないが、平滑なものが好ましく、その坪量は30～300g/m²が好ましい。

【0028】本発明の方法において、有利に用いられる天然パルプを主成分とする原紙には、各種高分子化合物、添加剤を含有せしめることができる。例えば、デンプン、デンプン誘導体（カチオン化デンプン、リン酸エステル化デンプン、酸化デンプン等）、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体（完全ケン化、部分ケン化、カルボキシ変性、カチオン変性、その他の各種変性ポリビニルアルコール）、ゼラチン（アルカリ処理、酸処理、各種変性ゼラチン）等の乾燥紙力増強剤、スターガムやアルギン酸誘導体などの天然高分子多糖類、高級脂肪酸金属塩、ロジン誘導体、ジアルキルケトン、アルケニルまたはアルキルコハク酸無水物、エポキシ化高級脂肪酸アミド、有機フルオロ化合物、ジアルキルケテンダイマー乳化物等のサイズ剤、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ化ポリアミド樹脂等の湿潤紙力増強剤、安定剤、顔料、染料、酸化防止剤、蛍光増白剤、各種ラテックス、無機電解質（塩化ナトリウ

ム、硫酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化バリウム等)、pH調整剤、硫酸バンドや塩化アルミ等の定着剤、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ等の填料、有機導電剤等の添加剤を適宜組み合わせる含有せしめることができる。これらの含有物は、抄紙段階においてパルプスラリー中に分散させてもよいし、抄紙後タブサイズにおいて添加させてもよく、また各種コーターで溶液を塗布してもよい。

【0029】

【作用】本発明の型付け用離型材においては、放射線硬化性樹脂に含まれるアクリロイル基と、シリコーン樹脂に含まれるアクリロイル基が3次元的に架橋するため、型付け用離型材を繰り返し使用した場合に剥離力がほとんど変化せず、且つシリコーン樹脂層が脱落することもなく、高温繰り返し使用における型付け時に良好な剥離性、型付け性が保持される。又、放射線硬化性樹脂と混合使用したシリコーン樹脂は、重合収縮が小さく、表面が平滑なまま硬化し、光沢感のある転写面を与え、且つ放射線硬化性樹脂の高い耐傷性により耐スクラッチ性が良好である。放射線硬化性樹脂とシリコーン樹脂からなる樹脂組成物は、エンボスロールに付着してもシリコーン樹脂の高い延展性、剥離性から自浄作用があり、エンボスロールの凹凸を埋めることがなく、均一な深さの柄を型押しすることができ、型保持性が高く、製造安定性が良い。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。

【0031】実施例1

離型材用の支持体として、市販の工程紙原紙(三菱製紙製、工程紙原紙、100g/m²、クレイコート層を有する)を使用した。この支持体の上に、放射線硬化性樹脂として、トリメチロールプロパントリアクリレートとアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂(信越化学工業製、商品名X-62-7200)の混合物を比率を変えて3本ローラーでよく混練して樹脂組成物とし、マルチロールコーターで4g/m²で塗布した。この樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率は、硬化後、熱重量分析により求めた結果、2%、3%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、33%、35%であった。次いで、このシリコーン樹脂を塗布した支持体に、メタル/ペーパーエンボスロールにより80℃の熱エンボス加工を施し、窒素雰囲気(酸素濃度200ppm)中で、200kVの加速電圧で、吸収線量が3Mradとなるように電子線照射(エレクトロンカーテン、ESI社製)を行って、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を硬化させ、型付け用離型材を得た。

【0032】実施例2

剥離材用の支持体として、コロナ処理を施したPETフ

イルム(厚み80μm、ダイアホイル製)を用いた。放射線硬化性樹脂として、トリシクロホスファゼントリアクリレート(出光化学工業製)とシリコーン樹脂(ゴールドシュミット社製、商品名RC720)を3本ローラーでよく混練して樹脂組成物とし、マルチロールコーターで4g/m²で塗布した。この樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率は、硬化後、熱重量分析により求めた結果、25%であった。この樹脂組成物を塗布した支持体に、メタル/ペーパーエンボスロールにより130℃

10 の熱エンボス加工を施し、窒素雰囲気(酸素濃度200ppm)中で、200kVの加速電圧で、吸収線量が3Mradとなるように電子線照射(エレクトロンカーテン、ESI社製)を行って、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を硬化させ、型付け用離型材を得た。

【0033】実施例3

離型材用の支持体として、実施例1と同様な工程紙原紙を使用した。光開始剤(樹脂に対し、2重量%のチバガイギー社製イルガキュア905)を混合したアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂(信越化学工業製、商品名KNS5300)と、放射線硬化性樹脂としてエポキシアクリレート(昭和高分製、リボキシUR-90)を3本ローラーでよく混練し樹脂組成物とした。この樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率は、硬化後、熱重量分析により求めた結果、15%であった。この樹脂組成物を支持体に8g/m²で塗布し、メタル/ペーパーエンボスロールにより80℃の熱エンボス加工を施し、120w/cmの高圧水銀紫外線照射ランプ2灯を用いて硬化して型付け用離型材を得た。

【0034】実施例4

30 離型材用の支持体として、実施例1と同様な工程紙原紙を使用した。光開始剤(樹脂に対し、2重量%のチバガイギー社製イルガキュア905)を混合したアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂(信越化学工業製、商品名KNS5300)と、放射線硬化性樹脂(東亜合成化学工業製、アロニックスM-1210)の混合樹脂組成物を8g/m²で塗布し、メタル/ペーパーエンボスロールにより80℃の熱エンボス加工を施し、120w/cmの高圧水銀紫外線照射ランプ1灯を用いて部分硬化し、次に200kVの加速電圧で、吸収線量が3Mradとなるように電子線照射(エレクトロンカーテン、ESI社製)を行って、アクリロイル基を含有するシリコーン樹脂を硬化させ、型付け用離型材を得た。この樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率は、硬化後、熱重量分析により求めた結果、10%であった。

【0035】比較例1

離型材用の支持体紙として、実施例1と同様な坪量100g/m²のクレイコートした紙を使用した。次に示す樹脂組成物成物をロールコーターで15g/m²の塗布量で塗布した。

【樹脂組成物成物】エポキシアクリレート(昭和高分子

襲、リポキシUR-90) 100重量部、トリメチロー
 ルプロパントリアクリレート10重量部、ベンゾイルメ
 チルエーテル3重量部、メチルエチルケトン250重量
 部。塗布後、メチルエチルケトンを蒸発させ、60℃に
 加温したエンボスロールによりエンボス加工を行い、4
 KWの紫外線照射装置により硬化させ、型付け用離型材
 を得た。

【0036】比較例2

実施例 1 の樹脂組成物からベンゾイルメチルエーテルを除いたものを、同様に塗布、メチルエチルケトンを蒸発させた後、同様にエンボス加工を行い、電子線照射装置（エレクトロンカーテン、ESI 社製）により 5 Mrad の電子線を照射して硬化させ、型付け用離型材を得た。

【0037】比較例3

樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率が、硬化後、熱重量分析により求めた結果、2%であった以外は実施例1と同様にして型付け用離型材を得た。

【0038】比較例4

樹脂組成物中に含まれる珪素の重量比率が、硬化後、熱重量分析により求めた結果、35%であった以外は実施例1と同様にして型付け用離型材を得た。

【0039】実施例1～3及び比較例1～4で得られた離型材について、以下に示す試験を行い、その結果を表1に示した。

【0040】**【型保持性、製造安定性】**各実施例、比較例の製造条件により500mの量を製造して、製造初期（サンプル1と称す）と、製造終了時（サンプル2と称す）の型付け用離型材をサンプルとして使用した。各サンプルについて、同じ柄部分の2cm四方をX方向500点サンプリング、Y方向500線サンプリングの条件で3次元粗さ測定器により解析し、中心面平均粗さSRa、十点平均粗さSRz、最大高さSRma、最大谷高さSRvを求めた。サンプル1に対するサンプル2の3次元表面粗さのパラメータに対する比率（%）を求め

た。型保持性としては、この4つのパラメータの比率の平均値をもって表わし、この数値が高いほど型保持性、製造安定性が良好である。90%以上を優、80%以上90%未満を並、80%未満を劣で表わした。

【0041】【初期剥離力】各サンプルに、下記の樹脂組成物として、ポリ塩化ビニル（バーストレジン）100重量部、ジオクチルフタレート60重量部、発泡剤（アゾジカーボンアミド）3重量部、酸化防止剤（共同薬品社製、KF-80A-8）3重量部、炭酸カルシウム10重量部の混合物を20g/m²の厚さで塗布した。塗布後、210℃の温度で2分間加熱硬化した。剥離力は15mm幅の試験片の発泡ポリ塩化ビニルシートと型付け用離型材の剥離強度で表わした。

【0042】〔繰り返し剥離力〕初期剥離力に用いた各サンプルに、同じポリ塩化ビニルシートを作成する操作を5回繰り返し、5回目の剥離強度を測定した。

【0043】「層強度」初期剥離力の試験を終えた各サンプルと、繰り返し剥離力の試験を終えた各サンプルを比較し、表面層の脱落の程度を目視で判定し、層強度として表わした。全く剥離のないものを優、許容できる範囲の剥離を並、許容できない範囲の剥離を劣と判定した。

【0044】〔光沢〕初期剥離力の試験により得られたポリ塩化ビニルシートの光沢を測定した。表面光沢の優れているものを優、ある程度表面光沢のあるものを並、表面に曇りが見られるものを劣とした。

【0045】【耐スクラッチ性】初期剥離力の試験に使用した型付け用離型材をスポンジで軽く擦り、剥離面の傷の付き方を観察した。傷のつかないものを優、軽く傷のつくものを並、転写面に残るくらいに傷のつくものを劣とした。

【0046】

【表 1】

| 例 | | 珪素重量比率 (%) | 型保持性 (%) | 剝離力 (g/15mm) (初期/繰返し) | 強度 | 光沢 | 耐スクラッチ性 |
|-----|------|------------|----------|--------------------------|----|----|---------|
| 実施例 | 1 | 35 | 優 | 29 / 31 | 優 | 優 | 優 |
| | | 50 | 優 | 28 / 29 | 優 | 優 | 優 |
| | | 120 | 優 | 27 / 28 | 優 | 優 | 優 |
| | | 230 | 優 | 26 / 28 | 優 | 優 | 優 |
| | | 303 | 優 | 25 / 27 | 優 | 優 | 優 |
| | | 333 | 優 | 25 / 27 | 優 | 優 | 優 |
| | 234 | 25 | 優 | 26 / 28 | 優 | 優 | 優 |
| | | 115 | 優 | 27 / 29 | 優 | 優 | 優 |
| | | 110 | 優 | 28 / 30 | 優 | 優 | 優 |
| 比較例 | 1234 | 0 | 劣 | 30 / 104 | 優 | 優 | 優 |
| | | 2 | 劣 | 25 / 98 | 優 | 優 | 優 |
| | | 3 | 劣 | 30 / 34 | 優 | 優 | 優 |
| | | 35 | 並優 | 24 / 25 | 優 | 優 | 並 |

【0047】評価・・・実施例において作成した離型材は、放射線硬化性樹脂とシリコン樹脂の樹脂組成物の働きにより、繰り返し使用した場合に剥離力がほとんど変化せず、且つアクリロイル基の重合によりシリコン樹脂層が脱落することがなく、型付け時に良好な繰り返し型付け性が得られる。シリコン樹脂中にアクリロイル基を含有するため表面が平滑で光沢があり、光沢感のある転写面を与える。型付け用離型材の製造工程において、アクリロイル基を含有するシリコン樹脂は、エン

ボスロールに付着してもシリコン樹脂の高い延展性、剥離性から自浄作用があり、エンボスロールの凹凸を埋めることがなく、均一な深さの柄を型押しすることができ、型保持性、製造安定性が良好である。

【0048】

【発明の効果】本発明の評価からも明かなように、本発明の型付け用離型材は、型付け性、製造安定性、高温使用における型保存性、繰り返し性に優れており、実用的価値が大である。

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The release agent for mold attachment characterized by 3 - 33% of the weight ratio of the resin constituent which the resin constituent layer which consists of mixture of radiation-curing nature resin and silicone resin in the form where concavo-convex embossing was performed on the surface of the base material, and the concavo-convex front face of this base material was met in the release agent for mold attachment is prepared, and constitutes this resin constituent layer being silicon.

[Claim 2] The manufacture approach of the release agent for mold attachment characterized by to become a base material from the mixture of radiation-curing nature resin and silicone resin, and to consist of the process which applies the resin constituent whose 3 - 33% of the weight ratio is silicon, a process which carries out embossing to the base material which applied this resin constituent, and a process which ultraviolet rays, an electron ray, or its both are irradiated [process], and stiffens a resin constituent layer in the manufacture approach of the release agent for mold attachment.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the release agent for mold attachment manufacture especially also in it about the release agent which used papers, such as cast paper, art paper, coat paper and fine coated paper, and paper of fine quality, or a polyester resin film as the base material.

[0002]

[Description of the Prior Art] The mold release layer which consists of a polypropylene resin, silicone system resin, and alkyd system resin is prepared on base materials, such as paper of fine quality and coated paper, and the release agent for mold attachment is used as a release agent which casts an urethane paste, a vinyl chloride sol, etc. in production processes, such as synthetic leather, a carbon fiber prepreg, flooring, and a marking film.

[0003] Although the role of the release agent used for synthetic leather manufacture is mold release of the resin coat held and dried until resin solutions, such as an urethane paste, dried, since the shape of surface type of a release agent is imprinted, in casting, it serves also as the duty of mold attachment. Since the barrier nature which does not infiltrate a resin solution into a base material, the mold-release characteristic from which after desiccation can remove a resin coat easily, the thermal resistance at the time of desiccation, and a release agent are repeatedly used as a property required for a release agent in many cases, they are flexibility for moderate tensile strength, tear reinforcement, curl balance, and a support surface not to break, scratch-proof nature, etc.

[0004] When manufacturing imprint objects, such as synthetic leather which has flat front-face nature (an enamel, mat, etc.) Although what is necessary is to use coated paper and cast paper for a base material, and just to process a it top with detachability resin, when manufacturing an imprint object with mold attachment It is the purpose which defends the type of crack of the base material according to the repeatability of a minute part, or sharp irregularity especially, and, usually the lamination layer which uses as a principal component the polypropylene resin with which itself mainly has a certain amount of detachability is prepared in a support surface. For example, when the resin which constitutes synthetic leather is an urethane paste, since the drying temperature is usually lower than the melting point of polypropylene, the lamination of polypropylene is used abundantly.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In creating the release agent of such mold attachment As described by JP,64-10626,B a polyolefin resin lamination base material The problem that it cannot use when passing softening temperature, and the problem that the mold collapses when repeating and using a polyolefin resin lamination release agent, Since the adhesive lowness of the polyolefin resin layer desorption for which it comes from the adhesive lowness to the paper of polyolefin resin etc., or this polyolefin resin was covered, there was a problem of the heat-resistant fall by mixing low density polyethylene etc., aggravation of mold holdout, etc.

[0006] Other resin, for example, a thermosetting alkyd resin and a thermosetting denaturation alkyd resin, poly FOSUFAZEN resin, etc. were what has the trouble that embossing cannot be carried out, and the trouble that surface gloss is missing and a coat layer falls out in use of abundance when an organic silicon compound is used for a coat layer.

[0007] According to JP,64-10626,B, even if a surface layer does not fall out even if it will use it repeatedly, if the ionizing-radiation hardening film is used for a coat layer, or surface gloss does not fall and it casts a chlorination vinyl sheet, the fact that the exfoliation force is low enough is indicated, but The big difference was in the 1st mold-release characteristic (exfoliation force) and the 2nd mold-release characteristic, the exfoliation force fluctuation at the time of being repeat use is large, and there was a problem that it could not use in the common ionizing-radiation hardening film on parenchyma twice or more. Namely, the compound which has the ethylene nature unsaturated bond which forms the ionizing-radiation hardening film here, For example, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl

acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Acrylamide, methacrylamide, methylol acrylamide, methylol methacrylamide, Monofunctional monomers, such as butoxy methylacrylamide and butoxy methyl methacrylamide, Ethylene glycol diacrylate, propylene glycol diacrylate, Neopentyl glycol acrylate, 1, 6-hexanediol diacrylate, 3 organic-functions monomers, such as 2 organic-functions monomers, such as triethylene glycol diacrylate, and trimethylolpropane triacrylate, Urethane acrylate, urethane acrylate epoxy acrylate, Epoxy methacrylate, polyether acrylate, polyether methacrylate, Polyester acrylate, polyester methacrylate, ethylene acrylamide, Although the effect of oxygen which adsorbed the mixture of **** oligomer and prepolymers, such as N and N-(oxy-dimethylene) bis-methacrylamide unsaturated polyester, or these resin etc. on the resin front face electron beam irradiation or when it carried out UV irradiation and hardened is seemed An imperfect hardening layer remains in a pole front face thinly. In itself, since a liquid or binder capacity is weak, a chlorination vinyl sheet is formed on it, and this imperfect hardening layer will exfoliate easily from the layer which carried out full hardening, when it exfoliates. For this reason, although it seemed that the 1st exfoliation force became very small, and did not have the fall of surface gloss, either, and there were also no omission of resin, since there was no imperfect hardening layer at the time of the 2nd use, it was that to which exfoliation with a chlorination vinyl sheet becomes extremely heavy. This inclination is also the same as when an urethane paste is used.

[0008] Furthermore, the problem in the case of using such an ionizing-radiation hardening layer is in the point that stable productivity is missing in the manufacture process. namely, the resin which forms an ionizing-radiation hardening layer -- a liquid -- be -- a solid-state -- be -- embossing cannot be carried out if it is not in the condition which can carry out [a form status change]-izing by heating or pressurization at the time of embossing. For this reason, in ordinary temperature, even the resin which does not adhere to an embossing roll may adhere to an embossing roll with a minute amount at the time of embossing. Resin which forms the common ionizing-radiation hardening film heat-hardens gradually, and, especially in heat embossing, forms the hardening film gradually on an embossing roll front face. This meant that the irregularity of the release agent by which embossing was carried out became shallow with steps, and had the fatal problem that it will be faded by the shank of the synthetic leather manufactured as a result.

[0009] this invention persons have small fluctuation of such repeat peel strength, if the silicone resin containing an acryloyl radical is used previously, they are glossy, do not remain in an embossing roll by the self-purification of silicone resin at the time of embossing, therefore are doing patent application that the uniform release agent for mold attachment is obtained. However, the release agent for mold attachment obtained by this approach still had difficulty in scratch-proof nature.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to find out the following invention, as a result of studying wholeheartedly a means to solve the above troubles. Namely, as for the release agent for mold attachment of this invention, concavo-convex embossing is performed on the surface of a base material. And the resin constituent layer which consists of mixture of radiation-curing nature resin and silicone resin in the form where the concavo-convex front face of this base material was met is prepared. It is invention of the release agent for mold attachment characterized by 3 - 33% of the weight ratio of the resin constituent which constitutes this resin constituent layer being silicon. The process which in manufacturing the release agent for mold attachment becomes a base material from the mixture of radiation-curing nature resin and silicone resin, and applies the resin constituent whose 3 - 33% of the weight ratio is silicon, It is invention of the manufacture approach of the release agent for mold attachment characterized by consisting of a process which carries out embossing to the base material which applied the resin constituent, and a process which ultraviolet rays, an electron ray, or its both are irradiated [process], and stiffens a resin constituent layer.

[0011] Hereafter, this invention is explained to a detail. The silicone resin used for this invention is the resin with which it was desirable that it was silicone resin containing an acryloyl radical with resin, and it introduced the acryloyl radical into the end or side chain of a molecule principal chain of common silicone resin (mainly poly dimethylsiloxane or the poly dialkyl siloxane) from ultraviolet-rays hardenability or affinity with electron ray hardenability resin (radiation-curing nature resin is collectively called in this patent.), or its derivative. At a trade name, it is FM0711, FM0721, FM0725, and PS583 (above). Chisso Corp. KNS-50002, KNS-5100, KNS-5300, KP-600, X-62-7052, X-62-7100, X-62-7112, X-62-7140, X-62-7144, X-62-7153, X-62-7157, X-62-7158, KNS-5200, X-62-7166, X-62-7168, X-62-7177, X-62-7180, X-62-7181, X-62-7192, X-62-7200, X-62-7203, X-62-7205, X-62-7931, KM-875, X-62-7296 A/B, X-62-7305 A/B, X-62-7028 A/B, X-62-5039 A/B, X-62-5040 A/B (above, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), RC149, RC300, RC450, RC802, RC710, RC715, RC720, RC730 (above, Goldschmidt),

EBECRYL350, EBECRYL1360 (above, Die Cel UCB), etc. are mentioned.

[0012] When [of this invention] using especially an ultraviolet curing method, as a photoinitiator, there are JI and the acetophenones like a TORIKURORO acetophenone, a benzophenone, a Michler's ketone, benzyl, a benzoin, benzoin alkyl ether, benzyl dimethyl ketal, tetramethylthiuram monosulfide, thioxan tons, an azo compound, etc., and it is chosen from viewpoints, such as a type of the polymerization reaction of radiation-curing nature resin, stability, and fitness with a black light. The amount of the photoinitiator used is usually 0.1 - 5% of range to radiation-curing nature resin. Moreover, a storage stabilizer like hydroquinone may be used together by the photoinitiator.

[0013] typical [among the radiation-curing nature resin used] in this invention, if it mentions (1) Polyester acrylate, polyester methacrylate For example ARONIKKUSU M-5300, ARONIKKUSU M-5400, ARONIKKUSU M-5500, ARONIKKUSU M-5600, ARONIKKUSU M-5700, ARONIKKUSU M-6100, ARONIKKUSU M-6200, ARONIKKUSU M-6300, ARONIKKUSU M-6500, ARONIKKUSU M-7100, ARONIKKUSU M-8030, ARONIKKUSU M-8060, ARONIKKUSU M-8100 (above) The Toagosei Chemical-industry trade name, the bis-coat 700, the bis-coat 3700 (above, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. trade name), Kaya Rudd HX-220, Kaya Rudd HX-620 (above, Nippon Kayaku Co., Ltd. trade name), etc. are mentioned.

[0014] (2) urethane acrylate and urethane methacrylate -- for example ARONIKKUSU M-1100, ARONIKKUSU M-1200, ARONIKKUSU M-1210, ARONIKKUSU M-1250, ARONIKKUSU M-1260, ARONIKKUSU M-1300, ARONIKKUSU M-1310 (above) The Toagosei Chemical-industry trade name, the bis-coat 812, the bis-coat 823, the bis-coat 823 (above) The OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. trade name, NK ester, U-108-A, NK ester, U-4HA (above, New Nakamura Chemistry trade name), the DIKKU beam QA 100, the DIKKU beam QA 300 (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. trade name and an isocyanate compound are included above), etc. are mentioned.

[0015] (3) monofunctional acrylate, monofunctional methacrylate, vinyl pyrrolidone, an acryloyl compound, and an acrylamide compound -- for example Methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, Phenoxy ethyl acrylate, cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, Acryloyl morpholine, benzyl acrylate, glycidyl methacrylate, N and N-dimethylamino ethyl acrylate, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, N, and N-diethylamino ethyl methacrylate, butoxy ethyl acrylate, vinyl pyrrolidone, an acrylamide ether compound, etc. If it says by the trade name of ethylene oxide denaturation phenoxy-ized phosphoric acid acrylate ethylene oxide denaturation butoxy-ized phosphoric acid acrylate and other Toagosei Chemical industries, ARONIKKUSU M-101, ARONIKKUSU M-102, ARONIKKUSU M-111, ARONIKKUSU M-113, ARONIKKUSU M-114, ARONIKKUSU M-117, ARONIKKUSU M-152, ARONIKKUSU M-154, etc. will be mentioned.

[0016] Epoxy acrylate, epoxy methacrylate 540, for example, a bis-coat, the bis-coat 600 (above, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. trade name), NK ester EA800, NK ester EPA 800 (above, New Nakamura Chemistry trade name), Photomer 3016, Photomer 3082 (above, Sannopuko trade name), etc. are mentioned.

[0017] (4) Polyfunctional acrylate and polyfunctional methacrylate, for example, 1,6-hexanediol diacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Diethylene glycol diacrylate, polyethylene-glycol diacrylate, Polyethylene glycol dimethacrylate, polypropylene-glycol diacrylate, Polypropylene-glycol dimethacrylate, pentaerythritol diacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, isocyanuric acid diacrylate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, an isocyanuric acid thoria chestnut rate, Trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, Ethylene oxide denaturation pentaerythritol tetraacrylate, propylene oxide denaturation pentaerythritol tetraacrylate, Propylene oxide denaturation dipentaerythritol polyacrylate, ethylene oxide denaturation dipentaerythritol polyacrylate, the acrylate ester of a pentaerythritol acrylic-acid addition product, acryloyl polyphosphazene, etc. are mentioned. If it says by the trade name of Toagosei Chemical industry, ARONIKKUSU M-210, ARONIKKUSU M-215, ARONIKKUSU M-220, ARONIKKUSU M-230, ARONIKKUSU M-233, ARONIKKUSU M-240, ARONIKKUSU M-245, ARONIKKUSU M-305, ARONIKKUSU M-309, ARONIKKUSU M-310, ARONIKKUSU M-315, ARONIKKUSU M-320, ARONIKKUSU M-325, ARONIKKUSU M-330, ARONIKKUSU M-400, ARONIKKUSU M-450, etc. will be mentioned.

[0018] these radiation-curing nature resin is independent -- or two or more can use, mixing.

[0019] In this invention, the resin constituent layer which consists of mixture of radiation-curing nature resin and silicone resin discovers a mold-release characteristic, and it is required for 3 - 33% of the weight ratio of the resin constituent which constitutes this resin constituent layer to be silicon of the silicone resin origin. A problem is in the

detachability, especially repeat detachability of the release agent obtained as the ratio of silicon is under this range, even if it exceeds this range, there is no effect in a mold-release characteristic, and the reinforcement of a resin constituent layer falls, and it is in the inclination for scratch-proof nature to worsen. Mixing of radiation polymerization nature resin and silicone resin may use what kind of approaches, such as 3 rolls, a paint conditioner, an agitator, and an automatic mortar, and using a solvent in mixing does not interfere, either.

[0020] The coverage of the resin constituent which consists of radiation-curing nature resin and silicone resin is 0.5 - 50 g/m² preferably, although not limited. It is within the limits. Even if coverage cannot finish covering irregularity of embossing under in this range, exfoliation may become heavy and it exceeds this range, the effectiveness of about [not contributing to improvement in detachability], electron beam irradiation, or UV irradiation may fall. As an approach of applying the resin constituent of this invention A gravure roll, a transfer roll coater, a bar coating machine, a roll coater, An air knife coating machine, U comma coating machine, an AKKU coating machine, a smoothing coating machine, A micro gravure coating machine, an air knife coating machine, a reverse roll coater, What kind of coating machines, such as 4 or 5 roll coaters, a blade coating machine, a dip coater, a bar coating machine, a rod coating machine, a kiss coating machine, a gate roll coater, a squeeze coating machine, a fall curtain coating machine, a slide coating machine, and a die coating machine, may be used.

[0021] About 100-300kV is suitable for the acceleration voltage which a scanning method, a broad beam method, a car TEMBI-MU method, an ion plasma method, etc. are adopted, and irradiates an electron ray as an exposure method of an electron ray. Although the same processing as electron beam irradiation can be performed even if it uses a gamma ray, generally, a dosage consistency is low and is not desirable as the manufacture approach. Moreover, when using UV irradiation, a sensitizer can be blended and used a photoinitiator and if needed. As the light source in the case of using ultraviolet rays, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a xenon lamp, a tungsten lamp, etc. are used suitably, for example.

[0022] In addition, since hardening of the resin constituent of being accompanied by the danger of ozone generating, and radiation-curing nature resin and silicone resin may be checked on the occasion of electron beam irradiation when an oxygen density is high, the permutation by inert gas, such as nitrogen, helium, and a carbon dioxide, is performed, and it is 600 ppm about an oxygen density. It is 400 ppm preferably hereafter. Irradiating in the ambient atmosphere controlled below is desirable.

[0023] In this invention, it is the effect of the silicone resin contained in a resin constituent layer that detachability is held at the time of mold attachment in elevated-temperature repeat use. Copolymerization with radiation-curing nature resin is possible for it, and when it hardens by UV irradiation or electron beam irradiation, especially the silicone resin containing an acryloyl radical is small, and curing shrinkage hardens it, while the front face has been smooth. It not only has high gloss, but without spoiling the high glossiness of radiation-curing nature resin, and smooth nature especially, if the silicon weight ratio in a resin constituent is 3 - 33%, the resin constituent layer front face obtained is smooth, and the height of this gloss appears in imprint sides, such as synthetic leather. Furthermore, although considered for the acryloyl radical contained in radiation-curing nature resin and the acryloyl radical contained in silicone resin to construct a bridge in three dimension, when it is repeatedly used at an elevated temperature, the exfoliation force hardly changes but maintains good peel strength. Moreover, although it is thought that the three-dimension-polymerization of an acryloyl radical contributes greatly, even if it uses and uses a solvent for the creation time of synthetic leather etc. repeatedly at an elevated temperature, a fluidity, a softening degree, and solubility are small, namely, the mold which carried out embossing does not collapse. Furthermore, although it is thought that it is probably because chemical association can be performed between a support surface, radiation-curing nature resin, and silicone resin at the time of UV irradiation or electron beam irradiation, even if it repeats and uses the obtained release agent, the resin constituent layer containing silicone resin does not fall out.

[0024] Moreover, although the silicone resin containing radiation hardenability resin may adhere to an embossing roll at the time of the production process of the release agent for mold attachment, i.e., embossing, it has a self-purification from the high spread nature of silicone resin before hardening, and detachability, moves to a base material side one after another, and does not bury the irregularity of an embossing roll. For this reason, the irregularity of embossing does not change at the time of embossing, die pressing of the shank of the uniform depth can be carried out, it can be carried out, and a shank does not fade.

[0025] In this invention, in order to improve the adhesive property and wettability of the resin constituent of radiation-curing nature resin and silicone resin, and a base material, surface preparation, such as corona treatment, may be performed to a support surface, or surface preparation, such as a subcoat, may be performed. Moreover, back coat layers, such as curl prevention, electrification prevention, or stratum disjunctum, can be prepared in the rear face of the release agent of this invention, and it can contain in a back coat layer, combining suitably an

antistatic agent, a hydrophilic binder, a latex, a hardening agent, a pigment, a surfactant, a binder, etc.

[0026] About mold attachment processing (embossing), no matter what approaches [, such as general matched steel embossing, steel/steel embossing, a paper / steel embossing, rubber / steel embossing, the Taira version steel embossing, high-pressure embossing, and heat embossing / mold attachment] it may use, it does not interfere.

[0027] As a base material used for this invention, although the lamination article of coated papers and synthetic-resin films, such as a piece glazed paper besides regular paper stencil paper, glassine, paper of fine quality, art paper, coat paper, and cast paper, a synthetic paper, and a metallic foil and paper etc. is used, the natural pulp paper which uses the wood pulp of softwood pulp, hardwood pulp, and needle-leaf tree broad-leaved tree mixing pulp as a principal component is used advantageously. Although there is especially no limit about the thickness of stencil paper, a smooth thing is desirable and the basis weight has desirable 30 - 300 g/m².

[0028] The stencil paper which uses as a principal component the natural pulp used advantageously can be made to contain various high molecular compounds and an additive in the approach of this invention. for example, starch and the derivative of starch (cation-ized starch and phosphoric ester-ized starch --) Polyacrylamides, such as an oxidized starch, polyvinyl alcohol, a polyvinyl alcohol derivative (perfect saponification) Partial saponification, carboxy denaturation, cation denaturation, other various denaturation polyvinyl alcohol, Desiccation paper reinforcing agents, such as gelatin (alkali treatment, acid treatment, various derivatized gelatin), Naturally-occurring-polymers polysaccharide, such as star gum and an alginic-acid derivative, a higher-fatty-acid metal salt, A rosin derivative, a dialkyl ketone, the alkenyl, or an alkyl succinic-acid anhydride, Sizing compounds, such as an epoxidation higher-fatty-acid amide, an organic fluoro compound, and a dialkyl ketene dimer emulsification object, A polyamide polyamine epichlorohydrin resin, melamine resin, a urea-resin, Humid paper reinforcing agents, such as epoxidation polyamide resin, a stabilizer, a pigment, a color, an antioxidant, a fluorescent brightener, various latexes, and an inorganic electrolyte (a sodium chloride --) A sodium sulfate, sodium phosphate, a calcium chloride, a lithium chloride, You can make it contain combining suitably additives, such as loading materials, such as fixing agents, such as pH regulator, a sulfuric-acid band, and chlorination aluminum, and calcium carbonates, such as a magnesium chloride, magnesium sulfate, and barium chloride, a kaolin, talc, and clay, and an organic electric conduction agent. You may make it distribute in a pulp slurry in a paper-making phase, and may make it add in the Tab size after paper making, and these inclusions may apply a solution by various coating machines.

[0029]

[Function] In the release agent for mold attachment of this invention, good detachability and mold attachment nature are held at the time of mold attachment in elevated-temperature repeat use, without the exfoliation force's hardly changing and a silicone resin layer falling out, when the release agent for mold attachment is repeated and used in order that the acryloyl radical contained in radiation-curing nature resin and the acryloyl radical contained in silicone resin may construct a bridge in three dimension. Moreover, curing shrinkage is small, the silicone resin which carried out mixed use with radiation-curing nature resin is hardened while the front face has been smooth, and it gives an imprint side with a feeling of gloss, and its scratch-proof nature is good by the high damage resistance of radiation hardenability resin. Even if it adheres to an embossing roll, a self-purification occurs from the high spread nature of silicone resin, and detachability, the resin constituent which consists of radiation hardenability resin and silicone resin does not bury the irregularity of an embossing roll, can carry out die pressing of the shank of the uniform depth, and can carry out it, its mold holdout is high, and its manufacture stability is good.

[0030]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention in detail, the contents of this invention are not restricted to an example.

[0031] As a base material for example 1 release agents, commercial process paper stencil paper (it has the Mitsubishi Paper Mills make, process paper stencil paper, 100 g/m², and a clay court layer) was used. On this base material, a ratio is changed, the mixture of the silicone resin (the Shin-Etsu Chemical make, trade name X-62-7200) which contains trimethylolpropane triacrylate and an acryloyl radical as radiation hardenability resin is often kneaded with 3 rollers, it considers as a resin constituent, and they are 4 g/m² at a multi-roll coater. It applied. After hardening, the weight ratios of the silicon contained in this resin constituent were 2%, 3%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 33%, and 35%, as a result of asking by thermogravimetric analysis. Subsequently, 80-degree C heat embossing was performed with metal / paper embossing roll, to the base material which applied this silicone resin, electron beam irradiation (an electron curtain, ESI company make) was performed so that an absorbed dose might serve as 3Mrad(s) with the acceleration voltage of 200kv in nitrogen-gas-atmosphere mind (200 ppm of oxygen densities), the silicone resin containing an acryloyl radical was stiffened to it, and the release agent for mold

attachment was obtained to it.

[0032] As a base material for example 2 exfoliation material, the PET film (the thickness of 80 micrometers, product made from the diamond foil) which performed corona treatment was used. As radiation-curing nature resin, a tricyclopophosphazene thoria chestnut rate (product made from the Idemitsu chemical industry) and silicone resin (made in Goldschmidt, a trade name RC 720) were often kneaded with 3 rollers, and it considered as the resin constituent, and applied by 4 g/m² by the multi-roll coater. After hardening, the weight ratio of the silicon contained in this resin constituent was 25%, as a result of asking by thermogravimetric analysis. 130-degree C heat embossing was performed with metal / paper embossing roll, to the base material which applied this resin constituent, electron beam irradiation (an electron curtain, ESI company make) was performed so that an absorbed dose might serve as 3Mrad(s) with the acceleration voltage of 200kv in nitrogen-gas-atmosphere mind (200 ppm of oxygen densities), the silicone resin containing an acryloyl radical was stiffened to it, and the release agent for mold attachment was obtained to it.

[0033] As a base material for example 3 release agents, the same process paper stencil paper as an example 1 was used. Epoxy acrylate (the Showa High Polymer make, RIPOKISHI UR-90) was often kneaded with 3 rollers as the silicone resin (the Shin-Etsu Chemical make, trade name KNS5300) containing the acryloyl radical which mixed the photoinitiator (it is 2% of the weight of the Ciba-Geigy IRUGA cure 905 to resin), and radiation-curing nature resin, and it considered as the resin constituent. After hardening, the weight ratio of the silicon contained in this resin constituent was 15%, as a result of asking by thermogravimetric analysis. This resin constituent was applied to the base material by 8g/m², 80-degree C heat embossing was performed with metal / paper embossing roll, it hardened using high-pressure mercury UV irradiation lamp 2 LGT of 120 w/cm, and the release agent for mold attachment was obtained.

[0034] As a base material for example 4 release agents, the same process paper stencil paper as an example 1 was used. The silicone resin containing the acryloyl radical which mixed the photoinitiator (it is 2% of the weight of the Ciba-Geigy IRUGA cure 905 to resin) (the Shin-Etsu Chemical make, trade name KNS5300), The mixed resin constituent of radiation-curing nature resin (the product made from the Toagosei chemical industry, ARONIKKUSU M-1210) is applied by 8 g/m². 80-degree C heat embossing is performed with metal / paper embossing roll, and partial hardening is carried out using high-pressure mercury UV irradiation lamp 1 LGT of 120 w/cm. Next, with the acceleration voltage of 200kv(s) Electron beam irradiation (an electron curtain, ESI company make) was performed so that an absorbed dose might serve as 3Mrad(s), the silicone resin containing an acryloyl radical was stiffened, and the release agent for mold attachment was obtained. After hardening, the weight ratio of the silicon contained in this resin constituent was 10%, as a result of asking by thermogravimetric analysis.

[0035] The paper in which the same basis-weight 100 g/m² as an example 1 carried out the clay court as base material paper for example of comparison 1 release agents was used. The resin constituent product shown below was applied by the coverage of 15 g/m² by the roll coater.

The [resin constituent product] epoxy acrylate (Showa High Polymer make, RIPOKISHI UR-90) 100 weight section, the trimethylolpropane triacrylate 10 weight section, the benzoyl methyl ether 3 weight section, the methyl-ethyl-ketone 250 weight section. Evaporated the methyl ethyl ketone after spreading, the embossing roll warmed at 60 degrees C performed embossing, it was made to harden with a 4kW black light, and the release agent for mold attachment was obtained.

[0036] After the thing excluding benzoyl methyl ether from the resin constituent of example of comparison 2 example 1 evaporated spreading and a methyl ethyl ketone similarly, performed embossing similarly, and irradiate the electron ray of 5Mrad(s) with electron-beam-irradiation equipment (an electron curtain, ESI company make), it was made to harden, and the release agent for mold attachment was obtained.

[0037] After hardening, the weight ratio of the silicon contained in an example of comparison 3 resin constituent obtained the release agent for mold attachment like the example 1 except having been 2%, as a result of asking by thermogravimetric analysis.

[0038] After hardening, the weight ratio of the silicon contained in an example of comparison 4 resin constituent obtained the release agent for mold attachment like the example 1 except having been 35%, as a result of asking by thermogravimetric analysis.

[0039] About the release agent obtained in examples 1-3 and the examples 1-4 of a comparison, the trial shown below was performed and the result was shown in Table 1.

[0040] The amount of 500m was manufactured according to the manufacture conditions of [mold holdout and manufacture stability] each example and the example of a comparison, and the release agent for mold attachment at the time of the early stages of manufacture (a sample 1 is called) and manufacture termination (a sample 2 is called)

was used as a sample. About each sample, 2cm around for the same pedicel was analyzed with the three-dimension granularity measuring instrument on condition that the 500 directions sampling of X, and the direction of Y 500 line sampling, and the longitudinal-plane-of-symmetry average of roughness height SRA, ten-point average-of-roughness-height SRz, maximum height SRma, and the maximum trough height SRv were found. It asked for the ratio (%) to the parameter of the three-dimension surface roughness of the sample 2 to a sample 1. As mold holdout, it expresses with the average of the ratio of these four parameters, and mold holdout and manufacture stability are so good that this numeric value is high. A and less than 90% were expressed with the average 80% or more, and less than 80% was expressed with ** for 90% or more.

[0041] The mixture of the polyvinyl chloride (paste resin) 100 weight section, the dioctyl phthalate 60 weight section, the foaming agent (azodicarbonamide) 3 weight section, the antioxidant (common chemical company make, KF-80A-8) 3 weight section, and the calcium-carbonate 10 weight section was applied to [initial exfoliation force] each sample by the thickness of 20 g/m² as the following resin constituent. Heat hardening was carried out for 2 minutes at the temperature of 210 degrees C after spreading. The exfoliation force was expressed with the peel strength of the foaming Pori chlorination vinyl sheet of the test piece of 15mm width of face, and the release agent for mold attachment.

[0042] To each sample used for the initial exfoliation force of the [repeat exfoliation force], the actuation which creates the same Pori chlorination vinyl sheet was repeated 5 times, and the 5th peel strength was measured to it.

[0043] Each sample which finished the trial of the initial [layer on the strength] exfoliation force was compared with each sample which finished the trial of the repeat exfoliation force, extent of omission of a surface layer was judged visually, and it expressed as layer reinforcement. Exfoliation of the average and the nonpermissible range was judged [the thing without exfoliation] for exfoliation of A and the permissible range to be **.

[0044] The gloss of the Pori chlorination vinyl sheet obtained by the trial of the initial exfoliation force of [gloss] was measured. What cloudiness is easily seen in what is excellent in surface gloss, and is regarded as on the average and a front face in what has surface gloss to some extent was made into **.

[0045] The release agent for mold attachment used for the trial of the initial exfoliation force of [scratch-proof nature] was lightly ground against sponge, and how to attach the blemish of a stripped plane was observed. What a blemish attaches was made into ** to the extent that what a blemish does not attach is remained easily and what a blemish attaches lightly was remained in the average and an imprint side.

[0046]

[Table 1]

| 例 | | 珪素重量比率 (%) | 型保持性 (%) | 剥離力 (g/15mm) 初期/繰返し | 強度 | 光沢 | 耐スクラッチ性 |
|-----|-----|------------|----------|------------------------|----|----|---------|
| 実施例 | 1 | 35 | 優 | 29/31 | 優 | 優 | 優 |
| | | 10 | 優 | 28/29 | 優 | 優 | 優 |
| | | 20 | 優 | 27/28 | 優 | 優 | 優 |
| | | 30 | 優 | 26/28 | 優 | 優 | 優 |
| | | 33 | 優 | 25/27 | 優 | 優 | 優 |
| | 234 | 25 | 優 | 26/28 | 優 | 優 | 優 |
| | | 15 | 優 | 27/29 | 優 | 優 | 優 |
| | | 10 | 優 | 28/30 | 優 | 優 | 優 |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| 比較例 | 1 | 0 | 劣 | 30/104 | 優 | 優 | 優 |
| | 2 | 0 | 劣 | 25/98 | 優 | 優 | 優 |
| | 3 | 2 | 並 | 30/34 | 優 | 優 | 優 |
| | 4 | 35 | 優 | 24/25 | 優 | 優 | 並 |

[0047] Evaluation .. When the release agent created in the example is repeatedly used by work of the resin constituent of radiation-curing nature resin and silicone resin, the exfoliation force hardly changes, and a silicone resin layer does not fall out by the polymerization of an acryloyl radical, and good reiterative type attachment nature is obtained at the time of mold attachment. Since an acryloyl radical is contained in silicone resin, a front face is smooth and it is glossy, and an imprint side with a feeling of gloss is given. In the production process of the release agent for mold attachment, even if it adheres to an embossing roll, a self-purification occurs from the high spread nature of silicone resin, and detachability, the silicone resin containing an acryloyl radical does not bury the

irregularity of an embossing roll, can carry out die pressing of the shank of the uniform depth, and can carry out it, and mold holdout and its manufacture stability are good.

[0048]

[Effect of the Invention] Like [it is ***** also from evaluation of this invention, and], the release agent for mold attachment of this invention is excellent in mold attachment nature, manufacture stability, the mold shelf life in elevated-temperature use, and repeatability, and practical value is size.

[Translation done.]